

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006869

International filing date: 07 April 2005 (07.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-113827
Filing date: 08 April 2004 (08.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 3 8 2 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 1 3 8 2 7
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 5 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2220050008
【提出日】 平成16年 4月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/73
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 杉江 一宏
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 下田 一彦
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 岩崎 真一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 吉村 恒典
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 【氏名】 樽松 道男
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

S b を含まない正極格子からなる正極板と、S b を含まない負極格子で構成され負極活物質と接する表面の少なくとも一部に S b を含む負極表面層を形成する負極板と、前記正極・負極板間に介挿されたセパレータとからなる鉛蓄電池。

【請求項 2】

負極表面層に含む S b 量を 4 0 ～ 5 0 0 p p m とすることを特徴とする請求項 1 記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

負極表面層に S n を 1 . 0 ～ 1 0 . 0 質量 % 含む請求項 1 または 2 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】

負極表面層を負極格子の下部に設けたことを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の鉛蓄電池。

【請求項 5】

P b - C a - S n 合金からなる正極格子で構成され、正極活物質と接する表面の少なくとも一部に前記正極格子より高濃度の S n を含む正極表面層を形成したことを特徴とする請求項 1 ～ 4 いずれかに記載の鉛蓄電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

車両のエンジン始動用やバックアップ電源用といった様々な用途に鉛蓄電池が用いられている。その中でも始動用の鉛蓄電池は、エンジン始動用セルモータへの電力供給とともに、車両に搭載された各種電気・電子機器へ電力を供給する。エンジン始動後、鉛蓄電池はオルタネータによって充電される。ここで、鉛蓄電池の充電と放電とがバランスし、鉛蓄電池のSOC（充電状態）が90～100％に維持されるよう、オルタネータの出力電圧および出力電流が設定されている。

【0003】

近年、環境保全の観点から、車両の燃費向上が検討されている。例えば、車両の一時的な停車中にエンジンを停止するアイドルストップ車や、車両の減速を車両の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーを蓄電することによって行う回生ブレーキシステムが実用化されている。

【0004】

前記したような、アイドルストップ車ではエンジン停止中、鉛蓄電池は充電されない一方で、搭載機器へは電力供給をし続ける必要があるため、必然的に放電深度は深くなる。また、回生ブレーキシステムを搭載した車両では、回生時の電気エネルギーを蓄電するために、鉛蓄電池のSOCを従来より低く、50～90％程度に制御する必要がある。

【0005】

従って、これらのシステムを搭載した車両において、鉛蓄電池はより深い放電深度、低いSOCで使用されることになり、このような車両に適用するために、鉛蓄電池は深い放電が行われた時の寿命特性が要求される。このような深放電寿命における鉛蓄電池の劣化要因は深放電による正極における活物質の劣化と活物質－格子界面の高抵抗層の形成によるインピーダンスの増加および負極活物質の充電受入性低下とこれによる正極活物質の充電不足による劣化が主要因であった。

【0006】

鉛蓄電池の深放電による正極の劣化を抑制するために、例えば特許文献1には鉛－カルシウムスズ合金の正極格子表面にスズおよびアンチモンを含有する鉛合金層を形成することが示されている。正極格子表面に存在するスズおよびアンチモンは活物質の劣化および活物質－格子界面での高抵抗層の形成を抑制する効果がある。

【0007】

また、特許文献1の鉛蓄電池のような正極格子表面に配置したアンチモンは、蓄電池の充放電を繰り返すうちに負極活物質表面に電析し、負極の充電電位を貴に移行させる。これにより、蓄電池の充電電圧は低下する。その結果、自動車用をはじめ、鉛蓄電池で一般に用いられている定電圧充電を行った場合、充電電圧の低下に伴い、充電電流は増加する。従って、正極での充電電氣量が増加するため、正極活物質の劣化が抑制されるという効果もあった。

【特許文献1】 特開平3－37962号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、正極格子表面に存在するアンチモンは負極活物質のみならず、負極格子耳部にも析出する。従来の車両のように、鉛蓄電池のSOCが高頻度で90％以上である場合には、負極格子耳部に移行したアンチモンは鉛蓄電池に殆ど悪影響を及ぼすことなく、問題とはならなかった。しかしながら、アイドルストップ車や回生ブレーキシステム

を搭載したような車両は前記したようにSOCが90%未満～80%の低SOC領域で用いられる頻度が高く、負極格子耳部に析出したアンチモンが、負極格子耳部の腐食に影響することがわかってきた。この負極格子耳部の腐食により、負極格子の集電性が低下し、最終的には断線することによって、蓄電池容量が急激に低下する可能性があった。

【0009】

一方、Sbの負極格子耳部への析出を抑制するため、正極格子表面に含Sb層を設けない場合、負極活物質へのSbの移行がないので、充電電圧は低下せず、その結果、充電電流が低下し、正極が充電不足となり、短寿命となっていた。

【0010】

本発明は、前記したような、アイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に用いられるような低SOC領域で用いられる頻度が高い自動車用鉛蓄電池における、負極格子耳の腐食を抑制し、長寿命で信頼性の高い鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するために本発明の鉛蓄電池は、Sbを含まない正極格子からなる正極板と、Sbを含まない負極格子で構成され負極活物質と接する表面の少なくとも一部にSbを含む負極表面層を形成する負極板と、前記正極・負極板間に介挿されたセパレータとからなることを特徴とするものである。

【0012】

これにより、アイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に用いられるような低SOC領域で用いられる頻度が高い自動車用鉛蓄電池における、負極格子耳の腐食を抑制し、長寿命で信頼性の高い鉛蓄電池を提供することができる。

【0013】

また、負極表面層に含むSb量を40～500ppmとすることで、更に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【0014】

また、負極表面層にSnを1.0～10.0質量%含むことで、更に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【0015】

また、負極表面層を負極格子の下部に設けることで、更に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【0016】

さらに、Pb-Ca-Sn合金からなる正極格子で構成され、正極活物質と接する表面の少なくとも一部に前記正極格子より高濃度のSnを含む正極表面層を形成すると、更に好適な鉛蓄電池を提供することができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明の鉛蓄電池によれば、アイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に用いられるような低SOC領域で用いられる頻度が高い自動車用鉛蓄電池において、負極格子耳の腐食を抑制し、長寿命で信頼性の高い鉛蓄電池を提供することができることから、工業上、極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照しながら説明する。本発明の鉛蓄電池に用いる正極格子の母材は実質上Sbを含まない鉛合金により作成される。Sbを含まない鉛合金としては、強度および耐腐食性の面でPb-Ca-Sn合金を用いる。正極格子中のCaの量としては格子強度の観点から、0.03～0.10質量%、Snの量としては格子強度および耐腐食性の観点より、0.60～1.80質量%が適切であり、1.20～1.80質量%であれば更に良い。なお、本発明において、正極格子中に、実質上Sbを含まないとは、0.002質量%以下を意味する。この程度の含有量

のS bが正極格子に含まれたとしても、負極には移行せず、結果として負極における自己放電量や、電解液の減液といった鉛蓄電池のメンテナンスフリー性能に影響を与えることはない。

【0019】

また、格子の作成方法としては、従来から知られている鑄造格子、連続鑄造格子あるいは、上記鉛合金の圧延体にパンチング加工やエキスパンド加工を施した格子体を用いることができる。

【0020】

上記の正極格子に正極活物質ペーストを充填後、熟成乾燥することにより、未化成状態の正極板を得る。なお、正極活物質ペーストとしては、従来から知られているように、鉛酸化物および金属鉛を成分とする鉛粉を水と希硫酸で練合して得ることができる。

【0021】

次に、負極格子は母材合金として実質上S bを含まない鉛合金により作成される。負極格子に連設される集電耳部におけるS bの存在は腐食の要因となるので、S bは0.001質量%以下とする。また、この母材合金として、正極格子と同様のP b-C a-S n合金やP b-C a合金を用いることができる。なお、P b-C a-S n合金において、S nは前述のように、格子強度を向上したり、鑄造格子作成時の熔融鉛の湯流れ性を向上するので、0.2質量%～0.6質量%程度添加してもよい。なお、負極格子中のC a量は正極と同様、格子強度を確保することを主目的として0.03～0.10質量%添加する。

【0022】

本発明では、負極格子の負極活物質と接する表面の少なくとも一部にS bを含む表面層を形成する。なお、この表面層の形成方法として、負極格子の中骨表面にP b-S b合金を溶射することができる。また、負極格子の母材合金スラブにP b-S b合金箔を重ね合わせ、圧延一体化したシートをパンチング加工あるいはエキスパンド加工により、格子体を作成すればよい。

【0023】

また、本発明において、好ましくはこの表面層中のS b濃度を40～500ppmとする。また、P b-S b合金箔を負極格子表面上に圧延時に貼り合わせる場合には、P b-S b合金箔中に1～10質量%のS nを含むP b-S n-S b合金とすることが好ましい。S nの添加により、合金箔の機械的強度が向上するため、製造工程において合金箔が切断してしまうといった問題を回避できる。また、合金箔の機械的強度向上に伴い、合金箔と負極格子合金母材スラブとを圧延一体化する際、合金箔の張力をより高く設定できるため、合金箔の母材スラブ上での蛇行を抑制し、寸法精度を確保して両者を一体化できる。

【0024】

また、合金箔の厚みは0.1～0.2mm程度が取扱い上、好ましい。このような厚みの合金箔を10.0mm厚の母材合金スラブと重ね合わせ、最終厚みを0.8mmまで圧延した場合、0.8mmの圧延シート上に5.0～10.0μm程度の厚みでP b-S b層が形成される。

【0025】

上述により得た負極格子に負極活物質ペーストを充填し、熟成乾燥して未化成状態の負極板を作成する。負極活物質ペーストとして、従来から知られているような鉛粉を水、希硫酸で練合して得ることができる。また、負極活物質中に通常添加する、リグニン、硫酸バリウム、カーボン等の添加剤の添加ももちろん差し支えない。また、リグニンにかえて、ビスフェノールスルホン酸系化合物（例えば、日本製紙株式会社製ビスパース（商品名））を用いることができる。

【0026】

この負極板および上述の正極板とガラス繊維やポリプロピレン樹脂繊維等の耐酸性繊維で構成したマットセパレータもしくはポリエチレンセパレータとを組み合わせて極板群を構成する。この極板群を用いて鉛蓄電池を構成することにより、本発明の鉛蓄電池を得ることができる。

【0027】

通常の公称電圧12Vの自動車用鉛蓄電池とする場合、上述の極板群の6個を電槽に収納し、極板群間を直列に接続した後、電槽開口部を蓋で覆うとともに、直列接続において両端に位置する極板群から導出した極柱を蓋にインサート成形された端子ブッシングに挿通し、端子ブッシングと極柱先端を溶接すれば良い。その後、蓋に設けた注液口より希硫酸電解液を注液して、化成充電を行うことにより、完成した蓄電池を得る。

【0028】

なお、Sbを含む表面層は負極格子耳部には形成せず、負極活物質と接する表面の少なくとも一部とする。好ましくは、Sbを含む表面層を形成する位置は蓄電池を構成したときに、負極格子の重力方向の下部とする。これは、以下に述べる理由による。

【0029】

深い充放電の繰返しにより、電解液中の硫酸濃度は重力方向下部が高く、重力方向上部が低くなる、成層化現象が発生する。硫酸濃度が高い部分では正・負極ともに硫酸鉛が蓄積しやすくなる。これは負極において特に顕著である。下部にSbを集中して配置すれば、下部での水素ガス発生が顕著になるので、水素ガス発生による液攪拌が行われ、成層化現象が解消しやすくなり、電池寿命に良い影響を与えるためである。

【実施例】

【0030】

図1に正極箔、負極箔、箔貼付位置をパラメータとして鉛蓄電池を作成した時のサイクル寿命特性、耳腐食量、減液量を示す。

【0031】

電池形式はJIS D5301「始動用鉛蓄電池」に規定する34B19形鉛蓄電池（12V27Ah）とした。

【0032】

サイクル寿命特性試験はJIS D5301「始動用鉛蓄電池」に規定する軽負荷寿命試験を行った。

【0033】

耳腐食量（％）は、25A放電60秒と15V定電圧充電60秒とを150サイクル繰り返した後に、14.5Vの定電圧充電を1時間行い、6週間保存して、試験前後の耳部断面積の減少割合を比較している。さらに減液量は、40℃環境下において27A放電60秒と14.5V充電（最大電流27A）90秒とを500サイクル繰り返した後の電解液体積減量（％）を比較している。

【0034】

同図の電池A、Bから、負極の表面層にSbを有していないと、サイクル寿命特性もしくは耳腐食量の点で特性が悪く、アイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に用いられるような低SOC領域で用いられる頻度が高い自動車用鉛蓄電池において用いるには適していないことがわかる。

【0035】

同図の電池C-1からC-5を見ると、負極表面層のSb量が増えるほどサイクル寿命特性が向上することがわかる。しかしながら、負極表面層のSb量が600ppmまで増えると耳腐食量及び減液量の面で若干劣る。従って、負極表面層のSb量は40ppm～500ppmであることが特に好ましいことがわかる。

【0036】

また、同図の電池C-6、C-7を比較すると、正極格子より高濃度のSnを含む正極表面層を形成することで、サイクル寿命特性が向上することがわかる。なお、耳腐食量及び減液量の点では変化はない。

【0037】

図2に負極格子に負極表面層を設ける位置のイメージ図を示す。電池C-3とC-3-1～C-3-3とを比較すると、その負極表面層を設ける位置により、特性に変化が出ることがわかる。負極格子の下部1/3に負極表面層を設けた場合、負極表面層を全面に設

けたものと遜色のないサイクル寿命特性を得ることができる。これは、下部にSbを集中して配置すれば、下部での水素ガス発生が顕著になるので、水素ガス発生による液攪拌が行われ、成層化現象が解消しやすくなり、電池寿命に良い影響を与えるためである。また、負極表面層を設ける位置を下部1/3のみとすれば、材料費を削減でき、電池製造コストを低減できる。

【0038】

さらに、電池DからFを比較すると、負極表面層に含むSn量を1～10質量%にしておくと、サイクル寿命特性の点で特に好ましいことがわかる。Sn量は10質量%を越えてもサイクル寿命特性の点で不都合はないが、製造コストの面で10%以下にすることが好ましい。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明によれば、負極格子耳の腐食を抑制し、長寿命で信頼性の高い鉛蓄電池を提供することができることから、アイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に用いられるような低SOC領域で用いられる頻度が高い自動車用鉛蓄電池において有用である。

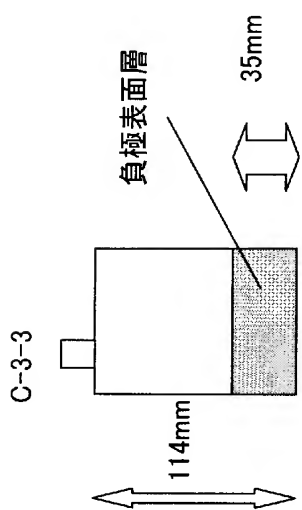
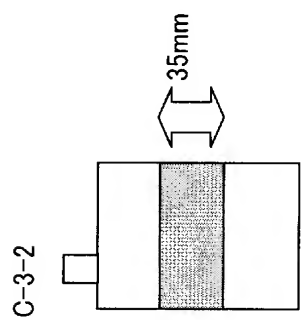
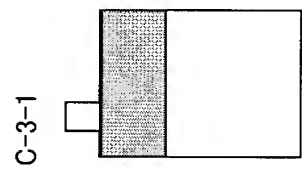
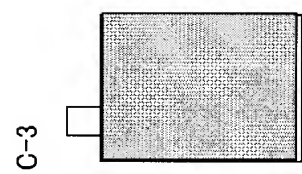
【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】 本発明と比較例とを示す特性図

【図2】 負極格子に負極表面層を設ける位置のイメージ図

電池	正極格子	正極表面層	負極格子	負極表面層	サイクル 寿命特性 (回)	耳腐食量 (%)	減液量 (%)	負極表面層 位置
A	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	Pb-Sn(5%)-Sb(2%)	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	なし	1103	65	3	全面
B	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	なし	103	4	1	全面
C-1	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(5%)-Sb(30ppm)	752	5	2	全面
C-2	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(5%)-Sb(40ppm)	1052	5	3	全面
C-3	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(5%)-Sb(200ppm)	1120	5	3	全面
C-4	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(5%)-Sb(500ppm)	1140	6	5	全面
C-5	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(5%)-Sb(600ppm)	1140	7	9	全面
C-6	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sb(200ppm)	980	5	3	全面
C-7	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	Pb-Sn(5%)	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sb(200ppm)	1100	5	3	全面
C-3-1	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(5%)-Sb(200ppm)	900	5	2	上1/3
C-3-2	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(5%)-Sb(200ppm)	1010	5	3	中央1/3
C-3-3	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(5%)-Sb(200ppm)	1100	5	3	下1/3
D	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(0.5%)-Sb(200ppm)	1030	5	2	全面
E	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(1%)-Sb(200ppm)	1080	5	2	全面
F	Pb-Ca(0.06%)-Sn(1.6%)	なし	Pb-Ca(0.07%)-Sn(0.25%)	Pb-Sn(10%)-Sb(200ppm)	1085	5	3	全面



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の鉛蓄電池は、高温環境下での深放電を必要とするサイクル的な使用での寿命特性は十分ではなく、これを向上するための方法としては電解液量を増加させる方法が常法であるが、電解液の増加に伴い充電時に正極板から発生する酸素ガスを負極板が吸収しにくくなる。そのため、負極板の電位が低くなり定電圧充電では、充電受入性が低下し、著しく寿命特性が低下してしまう。

【解決手段】 S b を含まない正極格子からなる正極板と、S b を含まない負極格子で構成され負極活物質と接する表面の少なくとも一部にS b を含む負極表面層を形成する負極板とからなる鉛蓄電池とすることで、高温環境下での深放電特性を飛躍的に向上させることができる。

【選択図】 図 1

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社